

LITHIUM SECONDARY BATTERY OF FLAT TYPEPatent Number: ☐ EP0971433

Publication date: 2000-01-12

Inventor(s): ITOH KOJI (JP); ITOH TAKASHI (JP); IZUCHI SYUICHI (JP); NAKAGAWA HIROE (JP); OCHIAI SEIJIRO (JP); OKABE KAZUYA (JP)

Applicant(s):: YUASA BATTERY CO LTD (JP)

Requested
Patent: ☐ WO9938225Application
Number: EP19990901152 19990125Priority Number
(s): WO1999JP00263 19990125; JP19980013864 19980127; JP19980275196 19980929

IPC

Classification: H01M10/40 ; H01M4/02 ; H01M4/04 ; H01M4/62

EC Classification: H01M4/04, H01M10/40B

Equivalents:

Abstract

A film-type lithium secondary battery, in which an electrolyte layer (13) composed only of an electrolyte integrated with an electrolyte in a cathode composite (11) is formed on a surface of the cathode composite (11) of a positive electrode (1), an electrolyte layer (23) composed only of an electrolyte integrated with an electrolyte in an anode composite (21) is formed on a surface of the anode composite (21) of a negative electrode (2), and the positive electrode (1) is opposed against the negative electrode (2) through the

electrolyte layers (13 & 23).



Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

WO 99 / 3 8 2 2 5

発行日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(43) 国際公開日 平成11年7月29日 (1999.7.29)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

4/02

4/04

4/62

出願番号

特願平11-538176

(21) 国際出願番号

P C T / J P 9 9 / 0 0 2 6 3

(22) 国際出願日

平成11年1月25日 (1999.1.25)

(31) 優先権主張番号

特願平10-13884

(32) 優先日

平成10年1月27日 (1998.1.27)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平10-275196

(32) 優先日

平成10年9月29日 (1998.9.29)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(81) 指定国

EP (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

(71) 出願人 株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 中川 裕江

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 岡部 一弥

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 井藤 耕治

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

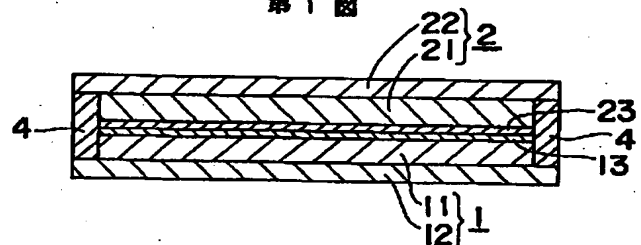
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄形リチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

薄形リチウム二次電池において、正極 (1) の正極合剤 (1 1) 表面に、正極合剤 (1 1) 中の電解質と一体となっている電解質のみからなる電解質層 (1 3) が形成されており、負極 (2) の負極合剤 (2 1) 表面に、負極合剤 (2 1) 中の電解質と一体となっている電解質のみからなる電解質層 (2 3) が形成されており、正極 (1) と負極 (2) とが電解質層 (1 3, 2 3) を介して対向している。

第 1 図



【特許請求の範囲】

1. 少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状の電解質とを少なくとも含んでいる、薄形リチウム二次電池において、

正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤の表面に、電極合剤中の電解質と一体となっている電解質のみからなる電解質層が形成されており、該電解質層を介して正極と負極とが対向していることを特徴とする薄形リチウム二次電池。

2. 電解質層のみを介して正極と負極とが対向している請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

3. 電解質層及びセパレータを介して正極と負極とが対向している請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

4. 電解質層の合計厚さが2～100 μ mである請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

5. 正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤が結着剤を含んでおり、電解質が結着剤による結着性を保持したまま電極合剤中に均質に分布している請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

6. 結着剤が、ポリフッ化ビニリデン、六フッ化プロピレン、又はポリフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体である請求項5記載の薄形リチウム二次電池。

7. 正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤の電解質を構成する有機ポリマーが、該電解質を構成する電解質塩を可塑剤に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造と低い構造とを共に有するものである請求項1記載の薄形リチウム二次電池。

8. 少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状の電解質とを少なくとも含んでいる、薄形リチウム二次電池の、製造方法において、

正極及び負極の内の少なくとも正極を下記工程(a)～(c)を経て作製し、正極と

負極とを下記工程(c)で得た電解質層を介して対向させることを特徴とする薄形リチウム二次電池の製造方法。

(a) 少なくとも電極活物質を有機溶媒中に混合し、該混合溶液を集電体上に塗布し、乾燥し、プレスして、電極活物質シートを形成する、シート形成工程、

(b) 少なくとも電解質塩と分子鎖末端に2以上の重合性官能基を有する有機モノマーとを混合してなる電解質溶液に、上記電極活物質シートを浸漬させて、上記電極活物質シートに電解質溶液を含浸させるとともに、上記電極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させる、含浸工程、

(c) 電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成することによって、上記電極活物質シート中の電解質を固体又はゲル状とするとともに、上記電極活物質シート表面に固体又はゲル状の電解質のみからなる電解質層を形成する、重合工程。

9. 少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状の電解質とを少なくとも含んでいる、薄形リチウム二次電池の、製造方法において

正極及び負極の内の少なくとも正極を下記工程(a)～(c)を経て作製し、正極と負極とを下記工程(c)で得た電解質層を介して対向させることを特徴とする薄形リチウム二次電池の製造方法。

(a) 少なくとも電極活物質を有機溶媒中に混合し、該混合溶液を集電体上に塗布し、乾燥し、プレスして、電極活物質シートを形成する、シート形成工程、

(b) 少なくとも電解質塩と分子鎖末端に2以上の重合性官能基を有する有機モノマーとを混合してなる電解質溶液を、上記電極活物質シートの表面に塗布して、上記電極活物質シート中に電解質溶液を浸透させるとともに、上記電極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させる、塗布工程、

(c) 電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成することによって、上記電極活物質シート中の電解質を固体又はゲル状とするとともに、上記電極活物質シート表面に固体又はゲル状の電解質のみからなる電解質層を形成す

る、重合工程。

10. 少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状

の電解質とを少なくとも含んでいる、薄形リチウム二次電池の、製造方法において、

正極及び負極の内の少なくとも正極を下記工程(a)～(d)を経て作製し、正極と負極とを下記工程(d)で得た電解質層を介して対向させることを特徴とする薄形リチウム二次電池の製造方法。

(a) 少なくとも電極活物質と電解質塩と分子鎖末端に2以上の重合性官能基を有する有機モノマーとを混合して混合物を得る、混合工程、

(b) 上記混合物を、集電体上に塗布し、混合物シートを形成する、シート形成工程、

(c) 上記混合物シートを放置して、上記混合物シート中の電極活物質を沈降させて、上記混合物シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させる、放置工程と

(d) 電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成することによって、上記混合物シート中の電解質を固体又はゲル状とするとともに、上記混合物シート表面に固体又はゲル状の電解質のみからなる電解質層を形成する、重合工程。

11. 上記電極活物質シート表面又は上記混合物シート表面に、所望の厚さの隙間を介在させた状態で離型性フィルムを被覆し、該隙間に電解質溶液を液膜状に存在させる、請求項8ないし10のいずれかに記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

12. 含浸工程において、上記電極活物質シートの電解質溶液への浸漬を、大気圧より減圧した雰囲気で行う請求項8記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

13. 減圧値が0.03kPa～15kPaである請求項12記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

14. 含浸工程において、上記電極活物質シートの電解質溶液への浸漬を、大気圧より減圧した雰囲気で行った後、更に、大気圧より加圧した雰囲気で行う請求項8記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

15. 減圧値が0.1kPa～15kPaであり、加圧値が400kPa以下である請求項14記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

16. 上記電極活物質シートを耐圧密閉容器内に入れ、耐圧密閉容器内を大気圧より減圧した後、電解質溶液を耐圧密閉容器内に投入する請求項12又は14に記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

17. 工程(a)において結着剤を混合させる請求項8ないし10のいずれかに記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

18. 結着剤として、ポリフッ化ビニリデン、六フッ化プロピレン、又はポリフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体を用いる請求項17記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

19. 正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤の電解質を構成する有機ポリマーの、原料である有機モノマーとして、該電解質を構成する電解質塩を可塑剤に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造と低い構造とを共に有するものを用いる請求項8ないし10のいずれかに記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

20. 正極と負極とを、固体又はゲル状の電解質からなるセパレータ及び電解質層を介して対向させる請求項8ないし10のいずれかに記載の薄形リチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】**薄形リチウム二次電池及びその製造方法****技術分野**

本発明は、薄形リチウム二次電池及びその製造方法に関するものであり、より詳細には、薄形リチウム二次電池の電極の改良及び該電極の改良方法に関するものである。

背景技術

近年、携帯電話、PHS、小型パーソナルコンピュータ等の携帯機器類は、エレクトロニクス技術の進展に伴って小型化、軽量化が著しく、これらの機器類に用いられる電源としての電池においても小型化、軽量化が求められるようになってきている。

このような用途に期待できる電池の1つとしてリチウム電池があり、既に実用化されているリチウム一次電池に加えて、リチウム二次電池の実用化、高容量化、長寿命化のための研究が進められている。

上記した種々のリチウム電池はいずれも円筒形が中心である。一方、リチウム一次電池においては、固体電解質を用い、且つプリント技術を応用した製法によつて、薄形状のものが実用化されている。そこで、このような技術を応用し、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池においても、薄形状の実用化のために、従来から各種の研究開発がなされている。

円筒形リチウム二次電池は、正極、負極、及びセパレータからなる極群を円筒形の電槽に挿入した後に液状の電解液を注液するという工程を経て作製される。これに対し、薄形リチウム二次電池は、正極、負極、及び固体又はゲル状の電解質からなるセパレータをそれぞれ作製した後にそれらを積層する方法で作製される。しかし、このような薄形リチウム二次電池は、円筒形電池に比して、高率充放電性能やサイクル寿命が短いという欠点があった。

この原因は次のように考えられる。

①円筒形電池の場合には、正極、負極、及びセパレータからなる極群を円筒形の電槽に挿入した後に液状の電解液を注液するので、極群を加圧することにより、電解液の膨潤による電極活物質の電子的な孤立を抑制することが容易であるが、

薄形電池の場合には、正極と負極とを電解質を介して対向させるので、電極を加圧することが困難である。

②電極中の電解質の分布が不均質となるため、電極中のリチウムイオンの移動度が低い。しかも、電極表面に微細な凹凸が残るため、電極とセパレータとの界面抵抗が高い。

発明の開示

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電池内部の界面抵抗が低く、それ故、高性能で且つ安定した電池性能を得ることができる薄形リチウム二次電池を提供すること、及びそのような薄形リチウム二次電池を容易に得ることのできる製造方法を提供すること、を目的とする。

本発明の薄形リチウム二次電池は、少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状の電解質とを少なくとも含んでいる、薄形リチウム二次電池において、正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤の表面に、電極合剤中の電解質と一体となっている電解質のみからなる電解質層が形成されており、該電解質層を介して正極と負極とが対向していることを特徴としている。

本発明の薄形リチウム二次電池においては、電極合剤表面の凹凸が電解質層によって覆われているので、電極と電解質層との界面抵抗が著しく低減される。従って、本発明の薄形リチウム二次電池は、初期容量、高率充放電性能、サイクル寿命特性等が優れたものになる。

本発明の薄形リチウム二次電池は、更に、次の(1)～(5)の構成を採用できる。

(1) 電解質層のみを介して正極と負極とが対向している。

この構成においては、電解質層の電解質は電極合剤中の電解質と一体となっているので、電解質層は十分な機械的強度を保持している。それ故、電解質層はセパレータとしての役割を果たすことができ、別個のセパレータを不要にできる。しかも、正極と負極は電解質層同士の接触のみとなる。その結果、電池の内部抵抗は更に低減される。従って、本発明の薄形リチウム二次電池は、初期容量、高率充放電性能、サイクル寿命特性等がより優れたものになる。

(2) 電解質層及びセパレータを介して正極と負極とが対向している。

この構成においては、電極とセパレータとの接触は、電解質層とセパレータとの接触であるので、電解質同士の接触となる。従って、本発明の薄形リチウム二次電池は、初期容量、高率充放電性能、サイクル寿命特性等が優れたものになる。

(3) 電解質層の合計厚さが $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

この構成によれば、電解質層が電極合剤表面に形成されたことによる作用を効果的に得ることができる。即ち、電解質層の合計厚さが $2 \mu\text{m}$ 未満であると、電極合剤表面の凹凸が完全には覆われない恐れがあるため、電極と電解質層との間の界面抵抗の低減が不十分となり、電解質層の合計厚さが $100 \mu\text{m}$ を超えると、電解質層のバルク抵抗が大きくなり、いずれにしても、高率充放電性能やサイクル寿命特性が改善されない恐れがある。また、特に、電解質層のみを介して正極と負極とが対向している場合であって電解質層の合計厚さが $2 \mu\text{m}$ 未満であると、電極合剤表面の凹凸が完全には覆われない恐れがあるため、内部短絡が発生しやすく、好ましくない。

(4) 正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤が結着剤を含んでおり、電解質が結着剤による結着性を保持したまま電極合剤中に均質に分布している。

この構成においては、電極合剤に結着剤が含まれており、結着剤による結着性が保持されているので、電極合剤中の電極活物質の充填密度を向上できる。また、電解質が電極合剤中に均質に分布しているので、正極におけるリチウムイオンの移動度を向上できる。従って、本発明の薄形リチウム二次電池は、初期容量、高率充放電性能、サイクル寿命特性等がより優れたものになる。

なお、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、六フッ化プロピレン、又はポリフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体を用いるのが好ましい。

上記結着剤を用いれば、電極活物質粒子同士の結着性及び電極合剤と集電体との結着性を電極性能を保持するために充分得ることができる。しかも、結着剤による電極反応への悪影響を防止できる。

(5) 正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤の電解質を構成す

る有機ポリマーが、該電解質を構成する電解質塩を可塑剤に溶解してなる電解液に

対して親和性が高い構造と低い構造とを共に有するものである。

この構成においては、少なくとも正極の電極合剤の有機ポリマー中に、電解液との親和性が高い構造と低い構造とが共存しているので、該有機ポリマー中では、電解液との親和性が高い構造と低い構造とがミクロに相分離している。そのため、少なくとも正極中の液保持性が保たれ、且つ、リチウムイオンの移動を阻害しない状態が実現される。一方、セパレータの有機ポリマーは、主に、電解液との親和性が高い構造を有しているので、電解液を拘束しやすい性質を有している。そのため、充放電時にリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こると、セパレータ中に電解液が拘束されやすい。しかし、正極の有機ポリマーの方が、セパレータの有機ポリマーに比して、リチウムイオンが移動しやすいので、充放電時のリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こっても、セパレータにおける電解液の拘束を抑制でき、充放電サイクル進行後も両電極合剤中に十分な電解液を保持でき、従って、充放電サイクル進行による容量の低下を抑制できる。

本願の第1の発明に係る薄形リチウム二次電池の製造方法は、少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状の電解質とを少なくとも含んでいる、薄形リチウム二次電池の、製造方法において、正極及び負極の内の少なくとも正極を下記工程(a)～(c)を経て作製し、正極と負極とを下記工程(c)で得た電解質層を介して対向させることを特徴としている。

(a) 少なくとも電極活物質を有機溶媒中に混合し、該混合溶液を集電体上に塗布し、乾燥し、プレスして、電極活物質シートを形成する、シート形成工程、

(b) 少なくとも電解質塩と分子鎖末端に2以上の重合性官能基を有する有機モノマーとを混合してなる電解質溶液に、上記電極活物質シートを浸漬させて、上記電極活物質シートに電解質溶液を含浸させるとともに、上記電極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させる、含浸工程、

(c) 電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成することによ

って、上記電極活物質シート中の電解質を固体又はゲル状とするとともに、上記電極活物質シート表面に固体又はゲル状の電解質のみからなる電解質層を形成する、重合工程。

上記第1の発明に係る製造方法においては、電極活物質シートに電解質溶液を含浸させるので、電解質を電極活物質シート中に均質に分布できる。しかも、電極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させた状態で有機ポリマーを形成するので、電極合剤表面に固体又はゲル状の電解質層を形成できる。従って、本発明の薄形リチウム二次電池を確実に得ることができる。

上記第1の発明に係る製造方法においては、更に、次の(1)～(3)の構成を採用できる。

(1) 含浸工程において、上記電極活物質シートの電解質溶液への浸漬を、大気圧より減圧した雰囲気で行う。

この構成によれば、含浸工程の時間が短くても、電解質を十分に含浸できる。従って、電池製造工程時間を短縮でき、生産コストを低くできる。

なお、減圧値は0.03kPa～15kPaが好ましい。これによれば、含浸工程の時間が短くても、確実に、電解質を十分に含浸でき、十分な初期容量を得ることができる。

(2) 含浸工程において、上記電極活物質シートの電解質溶液への浸漬を、大気圧より減圧した雰囲気で行った後、更に、大気圧より加圧した雰囲気で行う。

この構成によれば、含浸工程の時間が上記(1)の場合よりも更に短くても、電解質を十分に含浸できる。従って、電池製造工程時間を短縮でき、生産コストを低くできる。

なお、減圧値は0.1kPa～15kPa、加圧値は400kPa以下が好ましい。これによれば、含浸工程の時間が上記(1)の場合よりも更に短くても、確実に、電解質を十分に含浸でき、十分な初期容量を得ることができる。

(3) 上記(1)、(2)では、次の構成を採用できる。即ち、上記電極活物質シートを耐圧密閉容器内に入れ、耐圧密閉容器内を大気圧より減圧した後、電解質溶液を耐圧密閉容器内に投入する。

この構成によれば、含浸工程を作業性良く行うことができる。

本願の第2の発明に係る薄形リチウム二次電池の製造方法は、少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状の電解質とを少なくとも

含んでいる、薄形リチウム二次電池の、製造方法において、正極及び負極の内の少なくとも正極を下記工程(a)～(c)を経て作製し、正極と負極とを下記工程(c)で得た電解質層を介して対向させることを特徴としている。

(a) 少なくとも電極活物質を有機溶媒中に混合し、該混合溶液を集電体上に塗布し、乾燥し、プレスして、電極活物質シートを形成する、シート形成工程、

(b) 少なくとも電解質塩と分子鎖末端に2以上の重合性官能基を有する有機モノマーとを混合してなる電解質溶液を、上記電極活物質シートの表面に塗布して、上記電極活物質シート中に電解質溶液を浸透させるとともに、上記電極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させる、塗布工程、

(c) 電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成することによって、上記電極活物質シート中の電解質を固体又はゲル状とするとともに、上記電極活物質シート表面に固体又はゲル状の電解質のみからなる電解質層を形成する、重合工程。

上記第2の発明に係る製造方法においては、電極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させた状態で有機ポリマーを形成するので、電極合剤表面に固体又はゲル状の電解質層を形成できる。従って、本発明の薄形リチウム二次電池を確実に得ることができる。また、電極活物質シート表面に電解質溶液を塗布するので、作業が容易である。

本願の第3の発明に係る薄形リチウム二次電池の製造方法は、少なくとも正極及び負極を備え、正極及び負極のそれぞれが電極合剤が集電体に塗布されて構成されており、該電極合剤が電極活物質と固体又はゲル状の電解質とを少なくとも含んでいる、薄形リチウム二次電池の、製造方法において、正極及び負極の内の少なくとも正極を下記工程(a)～(d)を経て作製し、正極と負極とを下記工程(d)で得た電解質層を介して対向させることを特徴としている。

(a) 少なくとも電極活物質と電解質塩と分子鎖末端に2以上の重合性官能基を有する有機モノマーとを混合して混合物を得る、混合工程、

(b) 上記混合物を、集電体上に塗布し、混合物シートを形成する、シート形成工程、

(c) 上記混合物シートを放置して、上記混合物シート中の電極活物質を沈降さ

せて、上記混合物シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させる、放置工程と、

(d) 電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成することによって、上記混合物シート中の電解質を固体又はゲル状とするとともに、上記混合物シート表面に固体又はゲル状の電解質のみからなる電解質層を形成する、重合工程。

上記第3の発明に係る製造方法においては、電解質を電極活物質と混合するので、電解質を混合物シート中に均質に分布できる。しかも、混合物シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させた状態で有機ポリマーを形成するので、電極合剤表面に固体又はゲル状の電解質層を形成できる。従って、本発明の薄形リチウム二次電池を確実に得ることができる。

上記第1ないし第3の発明に係る製造方法では、更に、次の(1)～(4)の構成を採用できる。

(1) 上記電極活物質シート表面又は上記混合物シート表面に、所望の厚さの隙間を介在させた状態で離型性フィルムを被覆し、該隙間に電解質溶液を液膜状に存在させる。

この構成によれば、隙間の厚さによって電解質層の厚さが制御されるので、電解質層の厚さを所望値に設定できる。

(2) 工程(a)において結着剤を混合させる。

この構成によれば、結着剤を含ませてプレスするので、電極活物質シート又は混合物シートにおける電極活物質充填密度を向上でき、また、結着剤による、活物質粒子同士の結着性及び電極合剤と集電体との結着性を、保持できる。従って、本発明の薄形リチウム二次電池を確実に得ることができる。

なお、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、六フッ化プロピレン、又はポリフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体を用いるのが好ましい。

(3) 正極及び負極の内の少なくとも正極において、電極合剤の電解質を構成する有機ポリマーの、原料である有機モノマーとして、該電解質を構成する電解質塩を可塑剤に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造と低い構造とを共に有するものを用いる。

この構成によれば、充放電サイクル進行による容量の低下を抑制できる本発明

の薄形リチウム二次電池を確実に得ることができる。

(4) 正極と負極とを、固体又はゲル状の電解質からなるセパレータ及び電解質層を介して対向させる。

これによっても、本発明の薄形リチウム二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

第1図は実施形態1の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第2図は比較形態1の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第3図は実施形態1ないし実施形態4及び比較形態1における各電池の放電電流と放電容量との関係を示す図である。第4図は実施形態1ないし4及び比較形態1における各電池の充放電サイクル数と放電容量との関係を示す図である。第5図は実施形態5における各電池の放電電流と放電容量との関係を示す図である。第6図は実施形態6の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第7図は実施形態7の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第8図は比較形態2の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第9図は実施形態6、7及び比較形態1、2における各電池の放電電流と放電容量との関係を示す図である。第10図は実施形態6、7及び比較形態1、2における各電池の充放電サイクル数と放電容量との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

(実施形態1)

第1図は実施形態1の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第1図において、正極1は、正極活物質であるコバルト酸リチウムを主成分とする正極合剤11がアルミ箔からなる正極集電体12上に塗布されて構成されている。負極2は

、負極活物質であるカーボンの主成分とする負極合剤 2 1 が銅箔からなる負極集電体 2 2 上に塗布されて構成されている。また、正極合剤 1 1 表面には電解質層 1 3 が形成されており、負極合剤 2 1 表面には電解質層 2 3 が形成されている。電解質層 1 3 は、固体又はゲル状の電解質のみからなっており、正極合剤 1 1 中の電解質と一体となっている。電解質層 2 3 も、固体又はゲル状の電解質のみからなっており、負極合剤 2 1 中の電解質と一体となっている。そして、正極 1 及び負極 2 は、正極合剤 1 1 と負極合剤 2 1 とを電解質層 1 3, 2 3 を介して対向させて積層されている。このように積層された極群の端部は接着剤 4 で封止されて

いる。こうして薄形リチウム二次電池が構成されている。

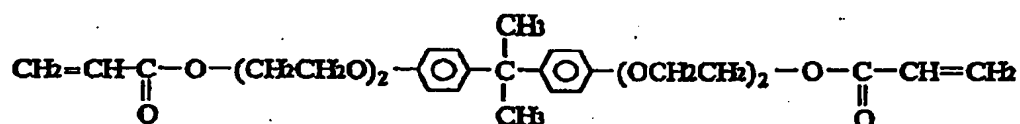
次に、上記構成の薄形リチウム二次電池の製造方法を説明する。

[正極]

正極 1 は次の工程 (a) ~ (c) を経て製造した。

(a) まず、正極活物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、更に、これに、結着剤であるポリフッ化ビニリデンの N-メチルー 2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を正極集電体 1 2 上に塗布し、乾燥し、プレスして、厚さ 0.1 mm の正極活物質シートを形成した。

(b) 次に、可塑剤である γ-ブチロラクトンに電解質塩である 1 モル / 1 の LiBF_4 を溶解して電解液を作製し、この電解液に式 (I) で示される有機モノマーを混合して電解質溶液を作製した。この電解質溶液に大気圧雰囲気にて正極活物質シートを 15 時間浸漬することにより、正極活物質シートに電解質溶液を含浸させた。そして、電解質溶液から正極活物質シートを取り出し、正極活物質シート表面に所望の厚さの隙間を介在させた状態で離型性フィルムを被覆し、該隙間即ち正極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させた状態とした。



.....式 (I)

(c) そして、上記状態において、正極活物質シートに電子線を照射することにより、電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成し、これにより、正極活物質シート中の電解質及び正極活物質シート表面の電解質を固体又はゲル状とした。その後、離型性フィルムを除去した。

以上により、正極集電体 12 上に正極合剤 11 が形成された。即ち、正極 1 が得られた。また、正極合剤 11 表面には平均厚さ $10\ \mu\text{m}$ の電解質層 13 が形成された。なお、導電剤及び可塑剤は必ずしも必須ではない。

[負極]

負極 2 も正極 1 と同様にして製造した。但し、負極活物質としてカーボンを用い、負極集電体 22 として銅箔を用いた。これにより、負極集電体 22 上に負極

合剤 21 が形成され、また、負極合剤 21 表面には平均厚さ $10\ \mu\text{m}$ の電解質層 23 が形成された。

[電池]

そして、電解質層 13, 23 を介して、正極合剤 11 と負極合剤 21 とを対向させて、容量 10mAh の薄形リチウム二次電池を作製した。これを本発明電池 A とした。

(実施形態 2)

実施形態 2 の薄形リチウム二次電池の基本的構成は第 1 図に示す実施形態 1 の電池と同じであるが、製造方法が若干異なっている。実施形態 2 の薄形リチウム二次電池は次のように製造した。

[正極]

正極 1 は次の工程 (a) ~ (c) を経て製造した。

(a) 実施形態 1 の工程 (a) と同様にして厚さ 0.1mm の正極活物質シートを形成した。

(b) 実施形態 1 の工程 (b) と同様にして電解質溶液を作製した。そして、この電解質溶液を、正極活物質シート表面に塗布して、正極活物質シート中に電解質溶液を浸透させるとともに、正極活物質シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させた状態とした。なお、実施形態 1 と同様に離型性フィルムを用いてもよい。

(c) そして、実施形態 1 の工程(c)と同様にして、電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。

これにより、正極 1 が得られ、また、正極合剤 1 1 表面には平均厚さ $10\mu\text{m}$ の電解質層 1 3 が形成された。

[負極]

負極 2 は次の工程(a)～(d)を経て製造した。

(a) 負極活物質であるカーボンと、実施形態 1 の工程(b)と同様にして作製した電解質溶液と、式(I)で示される有機モノマーとを混合して、混合物を得た。

(b) 上記混合物を負極集電体 2 2 上に塗布し、厚さ 0.1mm の混合物シートを形成した。

(c) 上記混合物シートを約 2 分間放置して、負極活物質を自然沈降させて、混

合物シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させた状態とした。なお、実施形態 1 と同様に離型性フィルムを用いてもよい。

(d) そして、実施形態 1 の工程(c)と同様にして、電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。

これにより、負極集電体 2 2 上に負極合剤 2 1 が形成され、即ち負極 2 が得られ、また、負極合剤 2 1 表面には平均厚さ $1\mu\text{m}$ の電解質層 2 3 が形成された。

[電池]

実施形態 1 と同様にして、容量 10mAh の薄形リチウム二次電池を作製した。これを本発明電池 B とした。

(実施形態 3)

実施形態 3 の薄形リチウム二次電池の基本的構成は第 1 図に示す実施形態 1 の電池と同じであるが、製造方法が若干異なっている。実施形態 3 の薄形リチウム二次電池は次のように製造した。

[正極]

正極 1 は次の工程(a)～(d)を経て製造した。

(a) 正極活物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤であるアセチレンブラ

ックとを混合し、更に、これに、実施形態1の工程(b)と同様にして作製した電解質溶液と、式(I)で示される有機モノマーとを混合して、混合物を得た。

(b) 上記混合物を正極集電体12上に塗布し、厚さ0.1mmの混合物シートを形成した。

(c) 上記混合物シートを約2分間放置して、正極活物質を自然沈降させて、混合物シート表面に電解質溶液を液膜状に存在させた状態とした。なお、実施形態1と同様に離型性フィルムを用いてもよい。

(d) そして、実施形態1の工程(c)と同様にして、電解質中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。

これにより、正極集電体12上に正極合剤11が形成され、即ち正極1が得られ、また、正極合剤11表面には平均厚さ1 μ mの電解質層13が形成された。

[負極]

実施形態1と同様にして製造した。これにより、負極集電体22上に負極合剤

21が形成され、また、負極合剤21表面には平均厚さ10 μ mの電解質層23が形成された。

[電池]

実施形態1と同様にして、容量10mAhの薄形リチウム二次電池を作製した。これを本発明電池Cとした。

(実施形態4)

実施形態4の薄形リチウム二次電池の基本的構成は第1図に示す実施形態1の電池と同じであるが、製造方法が若干異なっている。実施形態4の薄形リチウム二次電池は次のように製造した。

[正極]

実施形態3と同様にして製造した。これにより、正極集電体12上に正極合剤11が形成され、即ち正極1が得られ、また、正極合剤11表面には平均厚さ1 μ mの電解質層13が形成された。

[負極]

実施形態2と同様にして製造した。これにより、負極集電体22上に負極合剤

2 1 が形成され、即ち負極 2 が得られ、また、負極合剤 2 1 表面には平均厚さ 1 μm の電解質層 2 3 が形成された。

[電池]

実施形態 1 と同様にして、容量 10 mA h の薄形リチウム二次電池を作製した。これを本発明電池 D とした。

(比較形態 1)

第 2 図は比較形態 1 の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第 2 図において、第 1 図と同一符号は同じ又は相当するものを示す。比較形態 1 の電池では、電解質層 1 3、2 3 は形成されておらず、正極 1 及び負極 2 はセパレータ 5 を介して対向されている。

上記構成の薄形リチウム二次電池は、次のようにして製造する。

[正極]

実施形態 1 の工程 (b) において正極活物質シート表面に電解質溶液を存在させないようにし、その他は実施形態 1 と同様にして製造する。これにより、正極集

電体 1 2 上に正極合剤 1 1 が形成され、即ち正極 1 が得られたが、正極合剤 1 1 表面に電解質層 1 3 は形成されなかった。

[負極]

上記正極と同様にして製造した。これにより、負極集電体 2 2 上に負極合剤 2 1 が形成され、即ち負極 2 が得られたが、負極合剤 2 1 表面に電解質層 2 3 は形成されなかった。

[セパレータ]

γ -ブチロラクトンに 1 モル/l の LiBF₄ を溶解して電解液を作製し、この電解液に、上記式 (I) で示される有機モノマーを混合して電解質溶液を作製した。そして、この電解質溶液を正極合剤 1 1 上に塗布した後、電子線を照射することにより、電解質溶液中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。これにより、正極合剤 1 1 上に固体又はゲル状の電解質からなる平均厚さ 40 μm のセパレータ 5 が得られた。

[電池]

セパレータ 5 を介して、正極合剤 1 1 と負極合剤 2 1 とを対向させて、容量 10 mA h の薄形リチウム二次電池を作製した。これを比較電池 X とした。

(特性試験 1)

本発明電池 A ～ D 及び比較電池 X について、内部短絡発生率を調べた。即ち、各電池をそれぞれ 100 セル作製し、作製時に発生する内部短絡不良の有無を調べた。その結果を表 1 に示す。

[表 1]

電池	電解質層合計厚さ (μm)	内部短絡発生率 (%)
本発明電池 A	20	0
本発明電池 B	11	0
本発明電池 C	11	0
本発明電池 D	2	1
比較電池 X	40 (セパレータ)	0

表 1 からわかるように、本発明電池 A ～ D ではいずれも、内部短絡不良は殆ど発生しなかった。その理由は、正極合剤 1 1 表面の凹凸が電解質層 1 3 により覆

われ、また、負極合剤 2 1 表面の凹凸が電解質層 2 3 により覆われているからであると考えられる。また、比較電池 X においても、内部短絡不良は殆ど発生しなかった。その理由は、正極合剤 1 1 表面の凹凸及び負極合剤 2 1 表面の凹凸がセパレータ 5 により覆われているからであると考えられる。なお、本発明電池 D における電解質層 1 3、2 3 の合計厚さが $2\mu\text{m}$ であることから、電解質層の合計厚さが $2\mu\text{m}$ 以上あれば、内部短絡不良の発生が防止される、と言える。

(特性試験 2)

本発明電池 A ～ D 及び比較電池 X について、各種電流値で放電を行って、放電電流と放電容量の関係を求めた。第 3 図はその結果を示す。試験条件は、 20°C の温度下で 1mA (0.1CmA 相当) の電流で終止電圧 4.2 V まで充電した後、各種電流値で終止電圧 2.7 V まで放電することとした。なお、放電容量は、 1mA の電流で放電したときに得られた容量を 100 としたときのパーセントで示した。

第3図からわかるように、本発明電池A～D及び比較電池Xのいずれも、放電電流1mAでの放電容量は設計容量の約95～100%であった。しかし、放電電流5mAにおいて、比較電池Xでは放電電流1mAの時の70%程度の放電容量しか得られなかったが、本発明電池A～Dでは85～95%の放電容量が得られた。

この理由は、次のように考えられる。即ち、本発明電池A～Dでは、正極合剤11表面に正極合剤11中の電解質と一体となった電解質層13が形成されており、また、負極合剤21表面に負極合剤21中の電解質と一体となった電解質層23が形成されており、電解質層13、23がセパレータとして利用されているので、電極とセパレータとの物理的界面が存在していない。しかも、正極1と負極2との積層界面は電解質層13、23同士の接触となる。このため、界面抵抗が著しく低減される。これに対し、比較電池Xでは、電極中の電解質とは別体のセパレータ5が形成されているので、正極1とセパレータ5との間、及び負極2とセパレータ5との間に、物理的界面が存在する。このため、その界面抵抗によってリチウムイオンの移動が阻害され、高率放電時の放電容量が急激に低下する。

(特性試験3)

本発明電池A～D及び比較電池Xについて、充放電サイクル試験を行い、充放電サイクル数と放電容量の関係を求めた。第4図はその結果を示す。試験条件は、20℃の温度下で1mAの電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、1mAの電流で終止電圧2.7Vまで放電することとした。なお、放電容量は、正極の設計容量を100としたときのパーセントで示した。

第4図からわかるように、本発明電池A～D及び比較電池Xはいずれも、充放電初期には設計容量の約95～100%が得られており、充放電初期においては良好に作動している。しかし、比較電池Xでは、充放電サイクルの経過に伴って徐々に容量が低下し、150サイクル目には設計容量の50%を下回った。これに対し、本発明電池A～Dでは、充放電初期から設計容量の約100%が得られるだけでなく、更に、200サイクル経過後でも、若干の容量低下が見られるも

のの、設計容量の85%以上の容量が保持された。

この理由は、次のように考えられる。即ち、比較電池Xでは、正極1とセパレータ5との界面状態、及び負極2とセパレータ5との界面状態が、一様ではないため、サイクルの進行に伴って界面抵抗が増大し、容量が低下した。これに対し、本発明電池A～Dでは、電解質層13、23同士の界面状態が比較的一様であるため、サイクルが進行しても界面抵抗は増大しにくく、容量が保持されやすい。

(実施形態5)

電解質層13、23の厚さを離型性フィルムを用いて種々設定し、その他は実施形態1と同様にして、容量10mAhの薄形リチウム二次電池を作製した。これを本発明電池A2～A5とし、表2に示した。

[表2]

本発明電池	電解質層13の厚さ(μm)	電解質層23の厚さ(μm)
A	10	10
A2	20	10
A3	40	40
A4	60	40
A5	80	10

(特性試験4)

本発明電池A2～A5について、特性試験1と同様に、内部短絡発生率を調べた。その結果、いずれも、内部短絡不良は発生しなかった。

(特性試験5)

本発明電池A2～A5について、特性試験2と同様にして、放電電流と放電容量の関係を求めた。第5図はその結果を示す。第5図からわかるように、いずれも、放電電流5mAにおいても設計容量の80～85%の放電容量が得られた。なお、本発明電池A4の電解質層13、23の合計厚さは100μmであるので、電解質層の合計厚さが100μm以下であれば、電解質層のバルク抵抗が大きくなることによって高率充放電性能が劣化するということはない、と言える。

(実施形態6)

第6図は実施形態6の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第6図において、第1図及び第2図と同一符号は同じ又は相当するものを示す。実施形態6の電池では、電解質層13、23が形成されているとともに、正極1及び負極2が電解質層13、23及びセパレータ5を介して対向されている。

上記構成の薄形リチウム二次電池は、次のようにして製造する。

[正極]

実施形態1と同様にして製造した。これにより、正極集電体12上に正極合剤11が形成され、即ち、正極1が得られ、また、正極合剤11表面には平均厚さ $10\mu\text{m}$ の電解質層13が形成された。また、正極合剤11中の電解質は、結着剤による結着性を保持したまま正極合剤11中に均質に分布した。

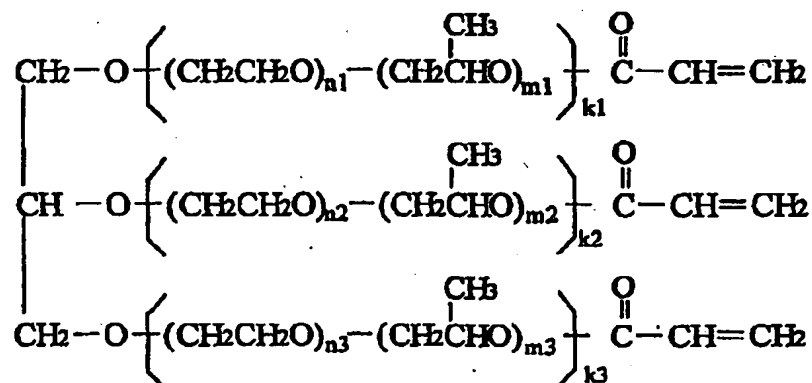
[負極]

実施形態1と同様にして製造した。これにより、負極集電体22上に負極合剤21が形成され、即ち、負極2が得られ、また、負極合剤21表面には平均厚さ $10\mu\text{m}$ の電解質層23が形成された。また、負極合剤21中の電解質は、結着剤による結着性を保持したまま負極合剤21中に均質に分布した。

[セパレータ]

γ -ブチロラクトンに1モル/lの LiBF_4 を溶解して電解液を作製し、この電解液に、式(II)で示される有機モノマーを混合して電解質溶液を作製した。そして、この電解質溶液を正極合剤11の電解質層13上に塗布した後、電子線

を照射することにより、電解質溶液中の有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。これにより、電解質層13上に固体又はゲル状の電解質からなる平均厚さ $40\mu\text{m}$ のセパレータ5が得られた。



(式中の k, m, n は 1 以上の整数である)

……………式 (II)

[電池]

電解質層 13, 23 及びセパレータ 5 を介して、正極合剤 11 と負極合剤 21 とを対向させて、容量 10mAh の薄形リチウム二次電池を作製した。これを本発明電池 E とした。

(実施形態 7)

第 7 図は実施形態 7 の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第 7 図において、第 1 図及び第 2 図と同一符号は同じ又は相当するものを示す。実施形態 7 の電池では、電解質層 13 が形成されているとともに、正極 1 及び負極 2 が電解質層 13 及びセパレータ 5 を介して対向されている。

上記構成の薄形リチウム二次電池は、次のようにして製造する。

[正極]

実施形態 6 と同様にして製造した。これにより、正極集電体 12 上に正極合剤 11 が形成され、即ち、正極 1 が得られ、また、正極合剤 11 表面には平均厚さ 10μm の電解質層 13 が形成された。また、正極合剤 11 中の電解質は、結着剤による結着性を保持したまま正極合剤 11 中に均質に分布した。

[負極]

負極活物質であるカーボンと、γ-ブチロラクトンに 1 モル/l の LiBF₄ を溶解してなる電解液と、上記式 (I) で示される有機モノマーとを混合し、この混合物を負極集電体 22 上に塗布した後、すぐに電子線を照射することにより、

有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。これにより、負極集電体 2 2 上に負極合剤 2 1 が形成されたが、負極合剤 2 1 表面には電解質層 2 3 は形成されなかった。また、負極合剤 2 1 は結着剤を含んでいない。

[セパレータ]

実施形態 6 と同様にして製造した。

[電池]

電解質層 1 3 及びセパレータ 5 を介して、正極合剤 1 1 と負極合剤 2 1 とを対向させて、容量 10 mA h の薄形リチウム二次電池を作製した。これを本発明電池 F とした。

(比較形態 2)

第 8 図は比較形態 2 の薄形リチウム二次電池の縦断面図である。第 8 図において、第 1 図及び第 2 図と同一符合は同じ又は相当するものを示す。比較形態 2 の電池では、電解質層 2 3 が形成されているとともに、正極 1 及び負極 2 が電解質層 2 3 及びセパレータ 5 を介して対向されている。

上記構成の薄形リチウム二次電池は、次のようにして製造する。

[正極]

正極活物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、更に、これに、 γ -ブチロラクトンに 1 モル/l の LiBF_4 を溶解してなる電解液と、上記式 (I) で示される有機モノマーとを混合し、この混合物を正極集電体 1 2 上に塗布した後、すぐに電子線を照射することにより、有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。これにより、正極集電体 1 2 上に正極合剤 1 1 が形成されたが、正極合剤 1 1 表面には電解質層 1 3 は形成されなかった。また、正極合剤 1 1 は結着剤を含んでいない。

[負極]

実施形態 6 と同様にして製造した。これにより、負極集電体 2 2 上に負極合剤 2 1 が形成され、即ち、負極 2 が得られ、また、負極合剤 2 1 表面には平均厚さ

10 μm の電解質層 2 3 が形成された。また、負極合剤 2 1 中の電解質は、結着剤による結着性を保持したまま負極合剤 2 1 中に均質に分布した。

[セパレータ]

実施形態6と同様にして製造した。

[電池]

電解質層23及びセパレータ5を介して、正極合剤11と負極合剤21とを対向させて、容量10mAhの薄形リチウム二次電池を作製した。これを比較電池Yとした。

(比較形態3)

比較形態3の薄形リチウム二次電池の基本的構成は第2図に示す比較形態1の電池と同じであるが、製造方法が若干異なっている。比較形態3の電池は次のようにして製造する。

[正極]

比較形態2と同様にして製造した。これにより、正極集電体12上に正極合剤11が形成されたが、正極合剤11表面には電解質層13は形成されなかった。また、正極合剤11は結着剤を含んでいない。

[負極]

実施形態7と同様にして製造した。これにより、負極集電体22上に負極合剤21が形成されたが、負極合剤21表面には電解質層23は形成されなかった。また、負極合剤21は結着剤を含んでいない。

[セパレータ]

実施形態6と同様にして製造した。

[電池]

セパレータ5を介して、正極合剤11と負極合剤21とを対向させて、容量10mAhの薄形リチウム二次電池を作製した。これを比較電池Zとした。

(特性試験6)

本発明電池E、F及び比較電池Y、Zについて、特性試験2と同様に、各種電流値で放電を行い、放電電流と放電容量の関係を求めた。第9図はその結果を示す。第9図からわかるように、本発明電池E、F及び比較電池Y、Zのいずれも、

放電電流 1 mA での放電容量は設計容量の約 90～100%であった。しかし、放電電流 5 mA において、比較電池 Z では放電電流 1 mA の時の 30%程度の放電容量しか得られず、比較電池 Y でも 50%程度の放電容量しか得られなかったが、本発明電池 E、F では 85～90%の放電容量が得られた。

この原因としては、下記 ①及び ②の相乗作用が考えられる。

①本発明電池 E、F では正極 1 の正極合剤 11 が結着剤を含んでいる。この正極合剤 11 中では、含浸されることによって均質に分布した電解質が有機モノマーの重合によって固体又はゲル状となっており、これによって、結着剤による、活物質粒子同士の結着性及び正極合剤 11 と正極集電体 12 との結着性を、保持したまま、正極合剤 11 中に電解質が均質に分布した状態が実現されている。このため、正極合剤 11 の反応性が向上した。なお、本発明電池 E の負極合剤 21 についても、同様のことが考えられる。

②本発明電池 E、F の正極合剤 11 表面には電解質層 13 が形成されているので、正極合剤 11 表面の凹凸が電解質層 13 によって覆われる。このため、正極合剤 11 とセパレータ 5 との接触面は実際には電解質同士の接触となり、従って、正極合剤 11 とセパレータ 5 との間の界面抵抗が減少した。なお、本発明電池 E の負極合剤 21 についても、同様のことが考えられる。

(特性試験 7)

本発明電池 E、F 及び比較電池 Y、Z について、特性試験 3 と同様に、充放電サイクル試験を行い、充放電サイクル数と放電容量の関係を求めた。第 10 図はその結果を示す。

第 10 図からわかるように、本発明電池 E、F 及び比較電池 Y、Z はいずれも、充放電初期には設計容量の約 90～100%が得られており、充放電初期においては良好に作動している。しかし、比較電池 Y、Z では充放電サイクルの経過に伴って徐々に容量が低下し、比較電池 Z では 50 サイクル目に、比較電池 Y では 100 サイクル目に、それぞれ設計容量の 50%を下回った。これに対し、本発明電池 E、F では、充放電初期から設計容量の約 100%が得られるだけでなく、更に、200 サイクル経過後でも、若干の容量低下が見られるものの、設計容量の 80%以上の容量が保持された。

この原因としては、下記①及び②の相乗作用が考えられる。

①上記(1) ①と同じく、本発明電池E、Fにおいて結着剤を含んだ電極合剤11、12の反応性が向上した。

②本発明電池E、Fでは、正極1及び負極2に上記式(I)で示される有機モノマーを用い、セパレータ5に上記式(II)で示される有機モノマーを用いている。即ち、電極1、2とセパレータ5とは、用いる有機モノマーが異なっている。そして、電極1、2の有機モノマーが重合してなる有機ポリマー中では、電解液との親和性が高いエチレンオキサイド構造と、電解液との親和性が低いアルキル構造及びベンゼン骨格とが共存しているので、電解液との親和性が高い構造と低い構造とがミクロに相分離している。そのため、電極1、2中の液保持性が保たれ、且つ、リチウムイオンの移動を阻害しない状態が実現される。一方、セパレータ5の有機モノマーが重合してなる有機ポリマーは、主に、電解液との親和性が高いエチレンオキサイド構造及びプロピレンオキサイド構造を有しているので、電解液を拘束しやすい性質を有している。そのため、充放電時にリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こると、セパレータ5中に電解液が拘束されやすい。しかし、電極1、2の有機ポリマーの方が、セパレータ5の有機ポリマーに比して、リチウムイオンが移動しやすいので、充放電時のリチウムイオンの移動による電解液の移動が起こっても、セパレータ5における電解液の拘束が抑制され、充放電サイクル進行後も両電極1、2中に十分な電解液が保持され、従って、充放電サイクル進行による容量の低下が抑制される。

(実施形態8)

本発明電池E2～E8を作製し、初期放電容量を求めた。

実施形態6の本発明電池Eの製造方法において、正極1の製造における正極活物質シートの電解質溶液への浸漬方法及び負極2の製造における負極活物質シートの電解質溶液への浸漬方法、即ち、電極活物質シートの電解質溶液への浸漬方法を、次のように行い、その他は本発明電池Eの場合と同様に行うことによって、容量10mAhの薄形リチウム二次電池である本発明電池E2～E8を作製した。即ち、電極活物質シートを耐圧密閉容器内に入れ、耐圧密閉容器内を大気圧より減圧した後、電解質溶液を耐圧密閉容器内に過剰量投入し、3分間放置する

こと

とした。そして、減圧値即ち含浸圧力を種々変えて、本発明電池 E 2 ～ E 8 とした。

本発明電池 E 2 ～ E 8 について、初期放電容量を求めた。表 3 はその結果を示す。試験条件は、20℃の温度下で 1mA (0.1CmA 相当) の電流で終止電圧 4.2V まで充電した後、1mA の電流で終止電圧 2.7V まで放電することとした。なお、放電容量は設計容量を 100 としたときのパーセントで示した。

[表 3]

本発明電池	含浸圧力 (kPa)	初期放電容量 (%)
E 2	0.03	92
E 3	0.05	100
E 4	0.1	100
E 5	1	100
E 6	4	97
E 7	8	95
E 8	15	80

表 3 からわかるように、本発明電池 E 2 ～ E 8 においては、含浸工程時間が 3 分間という短時間であるにも拘わらず、満足し得る初期放電容量が得られ、特に、含浸圧力が 0.03 ～ 8 kPa の場合には、十分に満足し得る初期放電容量が得られた。これは、大気圧より減圧した雰囲気中含浸させることにより、電極活物質シート中の空隙に存在する空気が短時間で除去されるとともに電解質溶液の空隙への侵入が短時間で行われるため、と考えられる。なお、含浸工程時間をもう少し延ばせば、本発明電池 E 2, E 6, E 7, E 8 の全てにおいても 100% の初期放電容量が得られると、推測される。

このように、本発明電池 E 2 ～ E 8 では、電極活物質シートへの電解質溶液の含浸が短時間で行われるので、電池製造工程時間が短縮され、生産コストが低くなる。

(実施形態 9)

本発明電池E9～E11を作製し、初期放電容量を求めた。

実施形態8における電極活物質シートの電解質溶液への浸漬方法を次のように行い、その他は実施形態8の場合と同様に行うことによって、容量10mAhの薄形リチウム二次電池である本発明電池E9～E11を作製した。即ち、電極活物質シートを耐圧密閉容器内に入れ、耐圧密閉容器内を大気圧より減圧した後、電解質溶液を耐圧密閉容器内に過剰量投入して1分間放置し、更に、大気圧より加圧して1分間放置することとした。そして、減圧値及び加圧値即ち含浸圧力の変動を種々変えて、本発明電池E9～E11とした。

本発明電池E9～E11について、実施形態8と同様に、初期放電容量を求めた。表4はその結果を示す。

[表4]

本発明電池	含浸圧力 (kPa)	初期放電容量 (%)
E9	0.1→300	100
E10	0.1→400	98
E11	15→300	88

表4からわかるように、本発明電池E9～E11においては、含浸工程時間が合計2分間という短時間であるにも拘わらず、満足し得る初期放電容量が得られた。これは、大気圧より減圧した後、大気圧より加圧することにより、実施形態8よりもより円滑に含浸が進行したため、と考えられる。なお、含浸工程時間をもう少し延ばせば、本発明電池E10、E11においても100%の初期放電容量が得られると、推測される。

(実施形態10)

本発明電池E12、E13を作製し、初期放電容量を求めた。

実施形態6の本発明電池Eの製造方法において、正極1の製造及び負極2の製造、即ち電極の製造を、次のように行い、その他は本発明電池Eの場合と同様に行うことによって、容量10mAhの薄形リチウム二次電池である本発明電池E12、E13を作製した。即ち、集電体として反物状のものをを用い、本発明電池

Eの場合と同様に、集電体上に厚さ0.1mmの電極活物質シートを形成し、巻き取って巻物状とした。次に、巻物状の電極活物質シートをそのまま耐圧密閉容

器内に入れ、耐圧密閉容器内を大気圧より減圧した後、電解質溶液を耐圧密閉容器内に過剰量投入して1分間放置し、更に、大気圧より加圧して15時間放置し、これにより、電極活物質シートに電解質溶液を含浸させた。次に、本発明電池Eの場合と同様に、電極活物質シートに電子線を照射して有機モノマーを重合させて有機ポリマーを形成した。そして、こうして得られた電極1, 2を所定の大きさに切断して用いた。なお、減圧値及び加圧値即ち含浸圧力の変動を種々変えて、本発明電池E12, E13とした。

本発明電池E12, E13について、実施形態8と同様に、初期放電容量を求めた。表5はその結果を示す。

[表5]

本発明電池	含浸圧力 (kPa)	初期放電容量 (%)
E12	0.1→300	97
E13	15→300	72

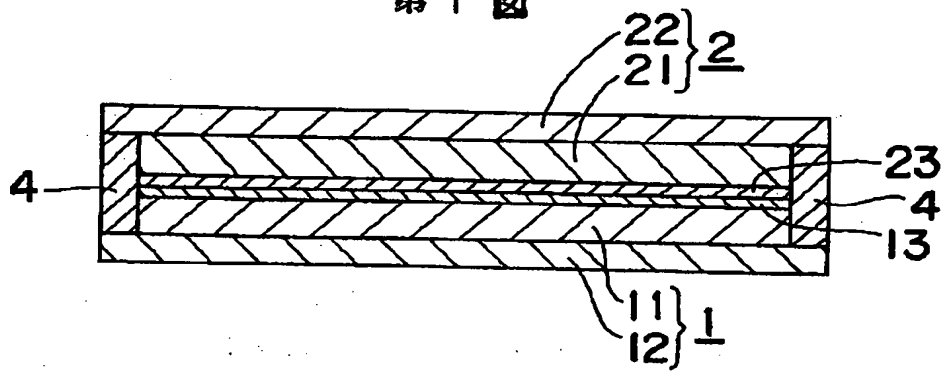
巻物状の電極活物質シートに電解質溶液を含浸させる場合には、電極活物質シート中の空隙に存在する空気の除去及び電解質溶液の空隙への侵入を十分に行うことが困難であると考えられる。しかし、表5からわかるように、本発明電池E12, E13においては、満足し得る初期放電容量が得られた。これは、大気圧より減圧した後、大気圧より加圧することにより、円滑に含浸が進行したため、と考えられる。なお、含浸工程時間をもう少し延ばせば、本発明電池E12, E13においても100%の初期放電容量が得られると、推測される。

産業上の利用の可能性

本発明は、電池内部の界面抵抗が低く、それ故、高性能で且つ安定した電池性能を得ることができる、薄形リチウム二次電池を提供できるので、電池業界において、産業上、大いに利用できるものである。

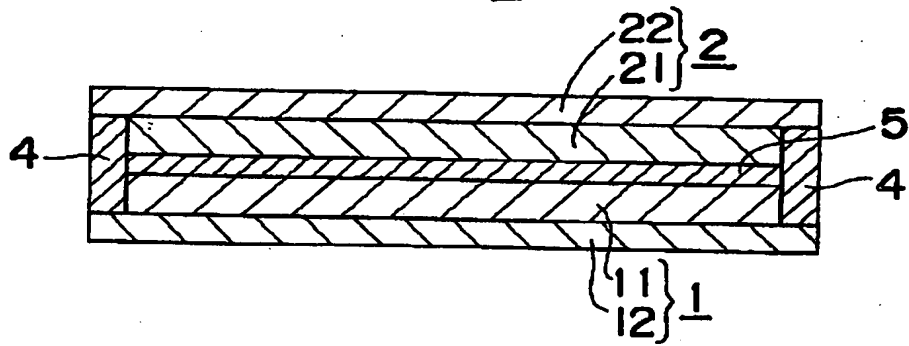
【図1】

第1図



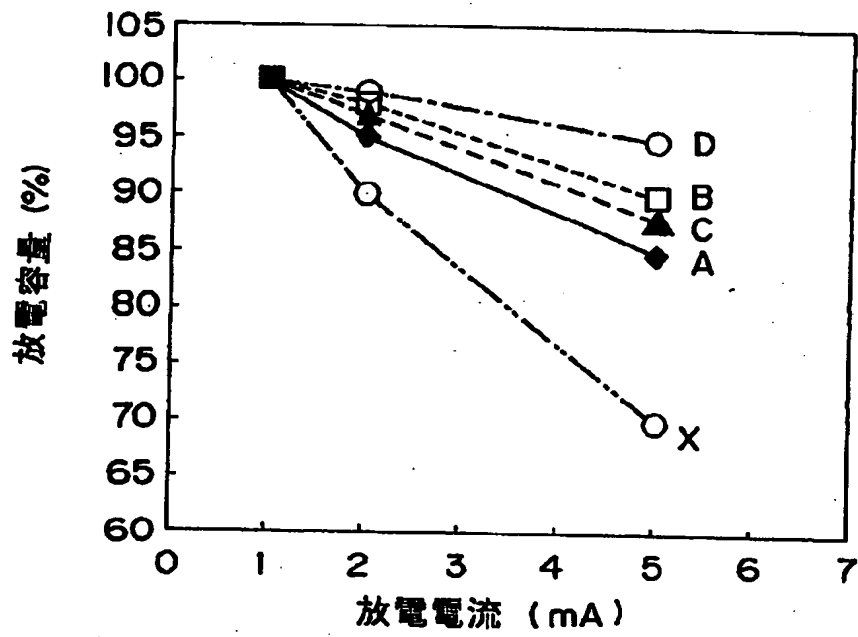
【図2】

第2図



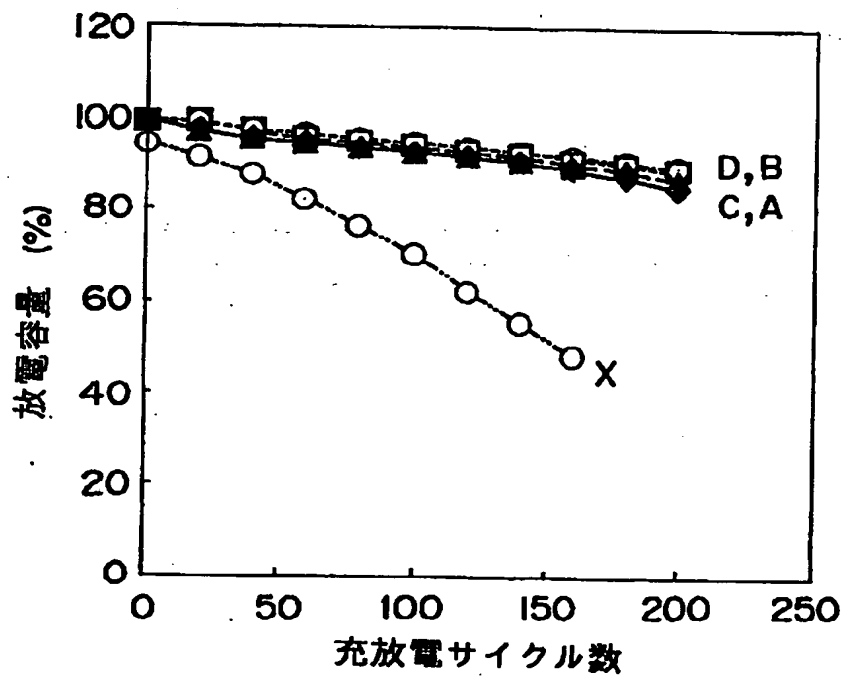
【図3】

第3図



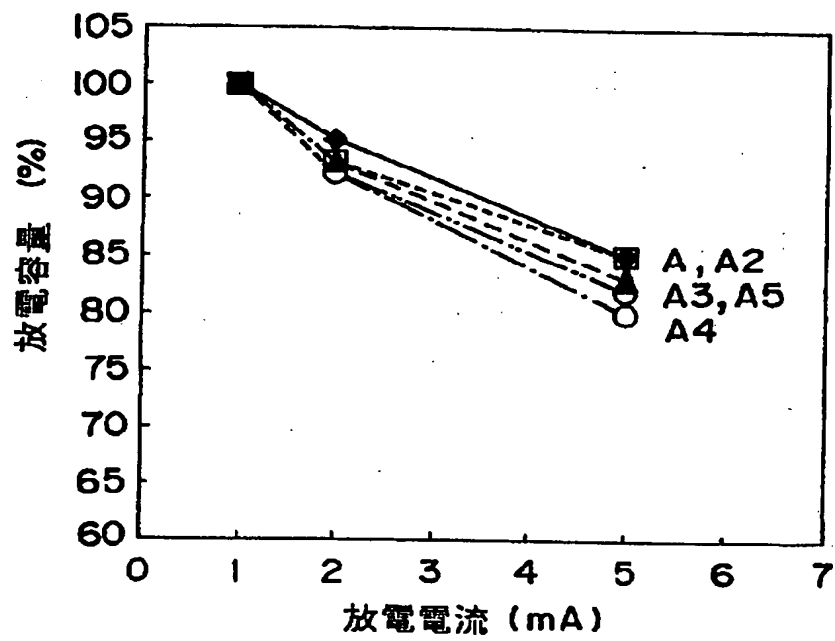
【図4】

第4図



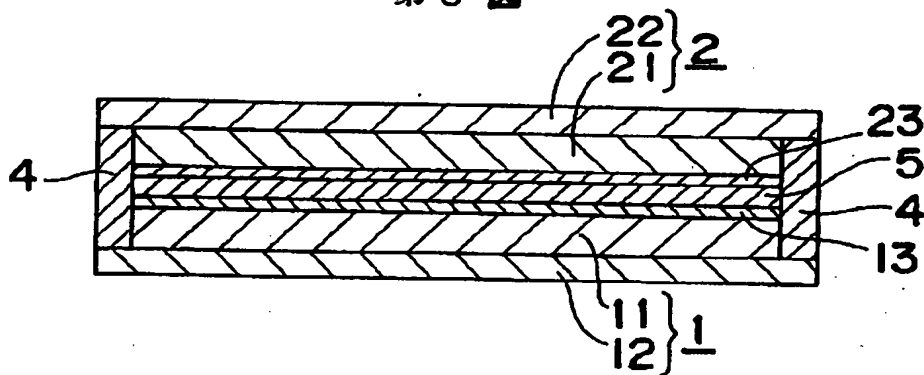
【図5】

第5図



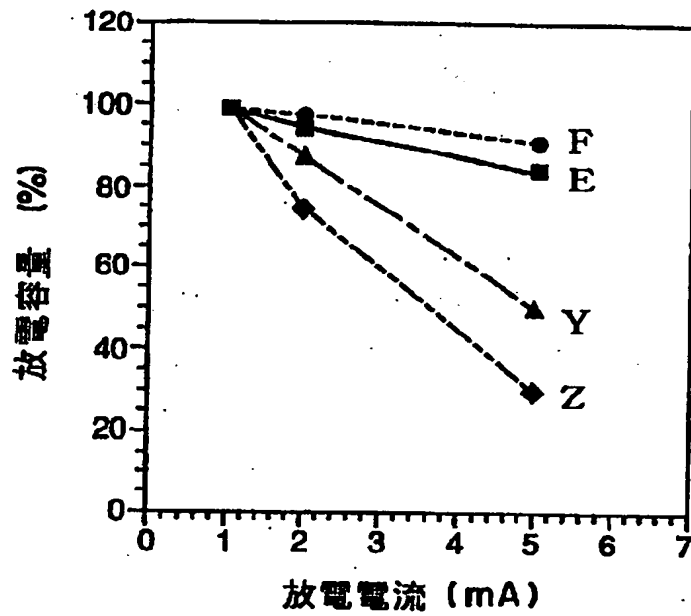
【図6】

第6図



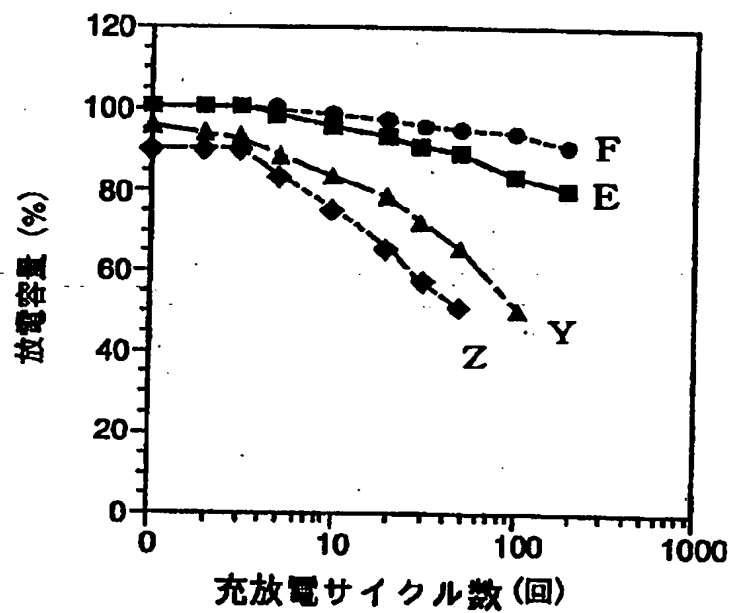
【図9】

第9図



【図10】

第10図



引用符号の説明

1…正極

1 1…正極合剤

1 2…正極集電体

1 3…電解質層

2…負極

2 1…負極合剤

2 2…負極集電体

2 3…電解質層

5…セパレータ

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/0263	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/62			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/62			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1998年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国特許実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 7-326383, A (三洋電機株式会社), 12. 12月 1995 (12. 12. 95), 請求項1, 5, 第3欄第39行 -第4欄第2行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 8, 9, 11-18	
Y		3, 20	
A		7, 10, 19	
Y	JP, 7-272759, A (ソニー株式会社), 20. 10月. 1995 (20. 10. 95), 請求項8, 第2欄第47行-第1 6欄第7行, 第17欄第9-28行, 実施例6, 7 (ファミリーなし)	3, 20	
A		7, 19	
A	JP, 8-148140, A (三洋電機株式会社), 7. 6月. 1 996 (07. 06. 96), 第7欄第7行-第8欄第22行 & US, 5605548, A	7, 19	
<input checked="" type="checkbox"/> C. 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出版と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 時に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「C」 口頭による開示、使用、展示等に基づきする文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 27. 04. 99		国際調査報告の発送日 18.05.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3475	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/00263

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び 部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-205779, A (第一工業製薬株式会社 外1名), 13. 8月. 1993 (13. 08. 93), 請求項1, 実施例5 & EP, 559317, A & CA, 2087555, A & US, 5268243, A & US, 5527639, A	7, 19
A	JP, 9-22727, A (東芝電池株式会社), 21. 1月. 1 997 (21. 01. 97), 請求項2 (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 8-287949, A (松下電器産業株式会社), 1. 11 月. 1996 (01. 11. 96), 請求項5 (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 8-115743, A (株式会社ニアサコーポレーション) . 7. 5月. 1996 (07. 05. 96), 請求項1 (ファミリーなし)	1-20

フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 隆
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内
- (72)発明者 落合 誠二郎
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内
- (72)発明者 井土 秀一
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。